

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-221483

(43)Date of publication of application : 06.11.1985

(51)Int.Cl.

C09K 11/61

C09K 11/85

**G21K 4/00**

**(21)Application number : 59-077225**

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.1984

(72)Inventor : TAKAHASHI KENJI  
NAKAMURA TAKASHI  
HOSOI YUICHI

**(54) FLUORESCENT SUBSTANCE**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** A composite halide fluorescent substance, expressed by a specific composition formula, exhibiting instantaneous light emission and stimulation light emission of high brightness, suitable for radiation sensitized screens and radiographic image transformation panels, and activated with bivalent europium.

**CONSTITUTION:** A fluorescent substance expressed by the formula (MII is alkaline earth metal, e.g. Ba, Sr or Ca, preferably Ba; MIII is trivalent metal, e.g. Sc, Y, La, Gd or Lu, preferably Y; X and X' are halogen, e.g. Cl, Br or I, and X is not X', preferably either one of Cl and Br; X'', X''' and X'''' are halogen, e.g. F, Cl, Br or I;  $0.1 \leq a \leq 10.0$ , preferably  $0.3 \leq a \leq 3.3$ ;  $0 \leq b \leq 2.0$ , preferably  $2 \times 10^{-3} \leq b \leq 1.6$ ;  $0 \leq c \leq 2.0$ , preferably  $4 \times 10^{-5} \leq c \leq 0.6$ ;  $0 \leq d \leq 2.0$ , preferably  $4 \times 10^{-4} \leq d \leq 0.2$ ;  $2 \times 10^{-5} \leq b+c+d$ ;  $0 < x \leq 0.2$ , preferably  $10^{-5} \leq x \leq 10^{-1}$ ).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**[Date of registration]**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

**Best Available Copy**

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-221483

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月6日

C 09 K 11/61

7215-4H

11/85

7215-4H

G 21 K 4/00

6656-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 蛍光体

⑯ 特 願 昭59-77225

⑰ 出 願 昭59(1984)4月17日

⑱ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 発 明 者 細 井 雄 一 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

㉑ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 南足柄市中沼210番地

㉒ 代 理 人 弁理士 柳 川 泰 男

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

蛍 光 体

2. 特 許 請 求 の 範 囲

1. 組 成 式 (I) :

$$M^a X_2 \cdot a M^b X'^2 \cdot b K X'' \cdot$$

$$c M g X'''^2 \cdot d M^e X'''^3 : x E u^h$$

... (I)

(ただし、M<sup>a</sup>はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；M<sup>b</sup>はSc、Y、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり；XおよびX'はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつX≠X'であり；X''、X'''およびX''^3はいずれもF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、aは0.1≦a≦10.0の範囲の数値であり、b、cおよびdはそれぞれ0≦b≦2.0、0≦c≦2.0および

0≦d≦2.0の範囲の数値であって、かつ2×10<sup>-6</sup>≦b+c+dであり、xは0<x≦0.2の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体。

2. 組成式(I)におけるaが、0.3≦a≦3.3の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 組成式(I)におけるbが2×10<sup>-6</sup>≦b≦1.6の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

4. 組成式(I)におけるcが4×10<sup>-6</sup>≦c≦0.6の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

5. 組成式(I)におけるdが4×10<sup>-6</sup>≦d≦0.2の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

6. 組成式(I)におけるM<sup>a</sup>がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

7. 組成式(I)における $M^{\#}$ がYであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

8. 組成式(I)におけるXおよびX'がそれぞれ、ClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

9. 組成式(I)におけるxが $1.0^{-1} \leq x \leq 1.0^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [発明の分野]

本発明は蛍光体に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されている複合ハロゲン化物蛍光体に関するものである。

#### [発明の背景]

二価のユーロピウムで賦活したアルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体の一種として、従来より二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体( $M^{\#}FX:Eu^{2+}$ 、ただし $M^{\#}$

はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、Xは弗素以外のハロゲンである)がよく知られている。この蛍光体は、X線などの放射線で励起すると近紫外発光(瞬時発光)を示し、また、X線などの放射線を照射したのち可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外発光(遅延発光)を示すものである。

また、上記の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体とは別の蛍光体として、本出願人は、新たに下記組成式で表わされる二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体を発明し、既に特許出願している(特願昭58-193161号明細書)。

組成式:  $M^{\#}X_2 \cdot aM^{\#}X'_2 : xEu^{2+}$

(ただし、 $M^{\#}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり; XおよびX'はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり; そしてaは

#### [発明の要旨]

本発明は、X線などの放射線を照射したときの瞬時発光輝度の向上した上記の新規な二価ユーロピウム付活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体を提供することをその目的とするものである。

また、本発明は、X線などの放射線を照射したのち450~1000nmの波長領域の電磁波で励起したときの遅延発光輝度の向上した上記の新規な二価ユーロピウム付活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体を提供することもその目的とするものである。

本発明者は、上記目的を達成するために、上記の新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体について種々の研究を行なった。その結果、該蛍光体に特定量のハロゲン化カリウムおよび/またはハロゲン化マグネシウム、および/または三価金属ハロゲン化物を添加して得られる蛍光体は、高輝度の瞬時発光を示すことを見出した。さらに、特定量のハロゲン化マグネシウムを添加して得られる蛍光体は、高輝度の遅

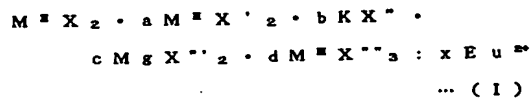
0.  $1 \leq a \leq 10$ 、0の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

この二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体は、上記明細書に記載されているようにそのX線回折パターンから、前記 $M^{\#}FX:Eu^{2+}$ 蛍光体とは結晶構造を異にする別種の蛍光体であることが判明しており、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると405nm付近に発光極大を有する近紫外乃至青色発光(瞬時発光)を示すものである。また、この蛍光体にX線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち450~1000nmの波長領域の電磁波で励起すると、近紫外乃至青色領域に発光(遅延発光)を示す。従って、X線撮影などに用いられる放射線増感スクリーン、および蛍光体の遅延性を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として有用なものである。

このように有用な蛍光体においても、その瞬時発光輝度および遅延発光輝度は少しでも高いものであることが望まれている。

尿発光を示すことを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明の蛍光体は、組成式 (I) :



(ただし、 $M^{\circ}$  は Ba, Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり;  $M^{\circ}$  は Sc, Y, La, Gd および Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり;  $X$  および  $X'$  はいずれも Cl, Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ  $X \neq X'$  であり;  $X''$ 、 $X'''$  および  $X''''$  はいずれも F, Cl, Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; そして、 $a$  は  $0.1 \leq a \leq 10.0$  の範囲の数値であり、 $b$ 、 $c$  および  $d$  はそれぞれ  $0 \leq b \leq 2.0$ 、 $0 \leq c \leq 2.0$  および  $0 \leq d \leq 2.0$  の範囲の数値であって、かつ  $2 \times 10^{-3} \leq b + c + d$  であり、 $x$  は  $0 < x \leq 0.2$

の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体である。

本発明は、上記の新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体に特定量のハロゲン化カリウム、ハロゲン化マグネシウムおよび三価金属ハロゲン化合物のうちの少なくとも一種を添加することにより、蛍光体に X 線などの放射線を照射したときの瞬時発光輝度の向上を実現するものである。

また、上記新規な蛍光体に特定量のハロゲン化マグネシウムを添加することにより、蛍光体に X 線などの放射線を照射したのち 450 ~ 1000 nm の波長領域の電磁波で励起したときの瞬時発光輝度の向上を実現するものである。

#### [発明の構成]

本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化合物蛍光体は、たとえば、次に記載するような製造法により製造することができる。

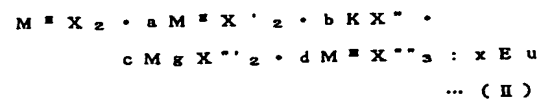
まず、蛍光体原料として、

- 1) BaCl<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>、SrBr<sub>2</sub>、CaBr<sub>2</sub>、BaI<sub>2</sub>、SrI<sub>2</sub> および CaI<sub>2</sub> からなる群より選ばれる少なくとも二種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、
- 2) KF、KCl、KBr および KI からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化カリウム、
- 3) MgF<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub> および MgI<sub>2</sub> からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化マグネシウム、
- 4) ScF<sub>3</sub>、ScCl<sub>3</sub>、ScBr<sub>3</sub>、ScI<sub>3</sub>、YF<sub>3</sub>、YCl<sub>3</sub>、YBr<sub>3</sub>、YI<sub>3</sub>、LaF<sub>3</sub>、LaCl<sub>3</sub>、LaBr<sub>3</sub>、LaI<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>、GdCl<sub>3</sub>、GdBr<sub>3</sub>、GdI<sub>3</sub>、LuF<sub>3</sub>、LuCl<sub>3</sub>、LuBr<sub>3</sub> および LuI<sub>3</sub> からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属ハロゲン化合物、および
- 5) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロピウムの化合物からなる群より選ば

る少なくとも一種のユーロピウム化合物、を用意する。

ここで、上記 1) の蛍光体原料としては、少なくともハロゲンが異なる二種もしくはそれ以上のアルカリ土類金属ハロゲン化合物が用いられる。また、2) ~ 4) の金属ハロゲン化合物はそのうちの少なくとも一種(すなわち、ハロゲン化カリウムおよび/またはハロゲン化マグネシウムおよび/または三価金属ハロゲン化合物)が用いられる。場合によってはさらにハロゲン化アンモニウム(NH<sub>4</sub>X''; ただし、X'' は Cl, Br または I である)などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記 1) のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、2) ~ 4) の金属ハロゲン化合物、および 5) のユーロピウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式 (II) :



(ただし、 $M^{\circ}$ 、 $M^{\circ}$ 、 $X$ 、 $X'$ 、 $X''$ 、 $X'''$

、 $X''$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ および $x$ の定義は前述と同じである)

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調製する。

蛍光体原料混合物の調製は、

i) 上記1)～5)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよいし、あるいは、

ii) まず、上記1)～4)の蛍光体原料を混合し、この混合物を100℃以上の温度で数時間加熱したのち、得られた熱処理物に上記5)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよいし、あるいは、

iii) まず、上記1)～4)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を加温下(好ましくは50～200℃)で、減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得られた乾燥物に上記5)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記ii)の方法の変法として、上記1)～5)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に

上記熱処理を施す方法、あるいは上記1)および5)の蛍光体原料を混合し、この混合物に上記熱処理を施し、得られた熱処理物に上記2)～4)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。また、上記iii)の方法の変法として、上記1)～5)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を乾燥する方法、あるいは上記1)および5)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を乾燥したのち得られた乾燥物に上記2)～4)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。

上記i)、ii)、およびiii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は500～1300℃の範囲が適当であり、好ましくは700～1000℃の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量お

よび焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5～6時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性の雰囲気を利用する。一般に上記5)の蛍光体原料として、ユーロピウムの価数が三価のユーロピウム化合物が用いられるが、その場合に焼成過程において、上記弱還元性の雰囲気によって三価のユーロピウムは二価のユーロピウムに還元される。

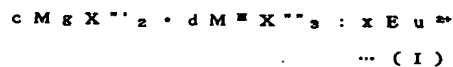
なお、上記の焼成条件で蛍光体原料混合物を一度焼成した後にその焼成物を放冷後粉碎し、さらに再焼成(二次焼成)を行なう方法を利用してもよい。再焼成は、上記の弱還元性雰囲気あるいは窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの中性雰囲気下で、500～800℃の焼成温度に0.5～12時間かけて行なわれる。

上記焼成によって本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体

の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって、下記組成式(I)で表わされる本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体が製造される。

組成式(I)：



(ただし、 $M$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $M'$ はSc、Y、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり； $X$ および $X'$ はいずれもCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり； $X''$ 、 $X'''$ および $X''''$ はいずれもF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、 $a$ は0.1≤ $a$ ≤1.0、0の範囲の数値であり、 $b$ 、 $c$ および $d$ は

それぞれ  $0 \leq b \leq 2.0$ 、 $0 \leq c \leq 2.0$  および  $0 \leq d \leq 2.0$  の範囲の数値であって、かつ  $2 \times 10^{-3} \leq b + c + d$  であり、 $x$  は  $0 < x \leq 0.2$  の範囲の数値である)

上記組成式(I)で表わされる本発明の蛍光体において、瞬時発光輝度の向上の点から添加成分としては、ハロゲン化カリウム( $KX''$ )、ハロゲン化マグネシウム( $MgX''_2$ )および三価金属ハロゲン化物( $M^{\equiv}X''_3$ )のうちの少なくとも一種が添加されていけばよい。また、輝度発光輝度の向上の点からは、少なくともハロゲン化マグネシウムが添加されていけばよい。

さらに、瞬時発光輝度の点から、組成式(I)における  $KX''$  の量を表わす  $b$  値は  $2 \times 10^{-3} \leq b \leq 1.6$  の範囲にあるのが好ましい。 $MgX''_2$  は、瞬時発光輝度並びに輝度発光輝度の点から  $MgF_2$  であるのが好ましく、その量を表わす  $c$  値は  $4 \times 10^{-3} \leq c \leq 0.6$  の範囲にあるのが好ましい。瞬時発光輝度の点から、 $M^{\equiv}X''_3$  の量を表わす  $d$  値は  $4 \times 10^{-3} \leq d \leq 0.2$  の範

囲にあるのが好ましい。

また、瞬時発光輝度並びに輝度発光輝度の点から、組成式(I)における  $M^{\equiv}X''_2$  と  $M^{\equiv}X''_3$  との割合を表わす  $a$  値は  $0.3 \leq a \leq 3.3$  の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましくは  $0.5 \leq a \leq 2.0$  の範囲であり、ユーロピウムの賦活量を表わす  $x$  値は  $10^{-3} \leq x \leq 10^{-1}$  の範囲にあるのが好ましい。

本発明の蛍光体は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体として、あるいは放射線像変換パネル用の蛍光体として非常に利用価値の高いものである。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。

#### [実施例1]

臭化バリウム( $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ ) 333.2g、塩化バリウム( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) 2.44.3g、臭化カリウム( $KBr$ ) 0.23

8gおよび臭化ユーロピウム( $EuBr_3$ ) 0.783gを蒸留水( $H_2O$ ) 800mlに添加し、混合して水溶液とした。この水溶液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行なった。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルンボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて900℃の温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了した後、焼成物を炉外に取り出して冷却した。このようにして、二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot 2 \times 10^{-3} KBr : 0.001 Eu^{2+}$ )を得た。

さらに、臭化カリウムの量を  $BaCl_2 \cdot BaBr_2$  1モルに対して0~2.0モルの範囲で変化させることにより、臭化カリウムの含有量の異なる各種の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot b KBr : 0.001 Eu^{2+}$ )を得た。

次に、実施例1で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した時の瞬時発光輝度を測定した。その結果を第1図に示す。

第1図は、 $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot b KBr : 0.001 Eu^{2+}$ における臭化カリウムの含有量( $b$ 値)と瞬時発光輝度との関係を示すグラフである。

第1図から明らかなように本発明の  $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot b KBr : 0.001 Eu^{2+}$  蛍光体は、 $b$ 値が  $0 \leq b \leq 2.0$  の範囲にある場合に瞬時発光の輝度が向上する。特に、 $b$ 値が  $2 \times 10^{-3} \leq b \leq 1.6$  の範囲にある蛍光体は高輝度の瞬時発光を示す。

#### [実施例2]

実施例1において、臭化カリウムの代りに弗化カリウム( $KF$ ) 0.116gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $BaCl_2 \cdot BaBr_2 \cdot 2 \times 10^{-3} KF : 0.001 Eu^{2+}$ )を得た。

## 〔実施例3〕

実施例1において、臭化カリウムの代りに塩化カリウム( $\text{KCl}$ ) 0.149gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 2 \times 10^{-3} \text{KCl} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ )を得た。

## 〔実施例4〕

実施例1において、臭化カリウムの代りに沃化カリウム( $\text{KI}$ ) 0.332gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 2 \times 10^{-3} \text{KI} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ )を得た。

## 〔比較例1〕

実施例1において、臭化カリウムを添加しないこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、二価ユーロピウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ )を得た。

うことにより、二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 2 \times 10^{-3} \text{MgF}_2 : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ )を得た。

さらに、弗化マグネシウムの量を $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2$  1モルに対して0~2.0モルの範囲で変化させることにより、弗化マグネシウムの含有量の異なる各種の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot c \text{MgF}_2 : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ )を得た。

次に、実施例5で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した時の瞬時発光輝度、および管電圧80KVpのX線を照射した後He-Neレーザー光(632.8nm)で励起した時の輝度発光輝度を測定した。その結果を第2図にまとめて示す。

第2図において実線は $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot c \text{MgF}_2 : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ における弗化マグネシウムの含有量(c値)と瞬時発光輝度との関係を示すグラフであり、点線はc値と輝度発光輝度との関係を示すグラフである。

次に、実施例2~4および比較例1で得られた各々の蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した時の瞬時発光輝度を測定した。その結果を第1表に示す。また、第1表には実施例1の結果も併記した。

第1表

	添加成分	相対瞬時発光輝度
実施例1	KBr	115
実施例2	KF	113
実施例3	KCl	108
実施例4	KI	110
比較例1	-	100

## 〔実施例5〕

実施例1において、臭化カリウムの代りに弗化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ ) 0.125gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行な

第2図から明らかなように本発明の $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot c \text{MgF}_2 : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は、c値が $0 \leq c \leq 2.0$ の範囲にある場合に瞬時発光輝度および/または輝度発光輝度が向上する。特に、c値が $2 \times 10^{-3} \leq c \leq 0.6$ の範囲にある蛍光体は高輝度の瞬時発光を示し、またc値が $4 \times 10^{-3} \leq c \leq 10^{-3}$ の範囲にある蛍光体は高輝度の輝度発光を示す。

## 〔実施例6〕

実施例5において、弗化マグネシウムの代りに塩化マグネシウム( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.407gを用いること以外は、実施例5の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 2 \times 10^{-3} \text{MgCl}_2 : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ )を得た。

次に、実施例6および比較例1で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した時の瞬時発光輝度、および管電圧80KVpのX線を照射した後He-Neレーザー光(632.8nm



)で励起した時の輝度測定した。その結果を第2表に示す。また、第2表には実施例5の結果も併記した。

第2表

	添加成分	相対発光輝度	
		瞬時発光	輝度発光
実施例5	MgF <sub>2</sub>	123	136
実施例6	MgCl <sub>2</sub>	140	105
比較例1	-	100	100

【実施例7】

実施例1において、臭化カリウムの代りに弗化イットリウム(YF<sub>3</sub>)0.292gを用いること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体(BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>・2×10<sup>-3</sup>YF<sub>3</sub>:0.001Eu<sup>3+</sup>)を得た。

【実施例8】

実施例7において、弗化イットリウムの代りに弗化スカンジウム(ScF<sub>3</sub>)0.204gを用いること以外は、実施例7の方法と同様の操作を行なうことにより、二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体(BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>・2×10<sup>-3</sup>ScF<sub>3</sub>:0.001Eu<sup>3+</sup>)を得た。

【実施例9】

実施例7において、弗化イットリウムの代りに弗化ガドリニウム(GdF<sub>3</sub>)0.428gを用いること以外は、実施例7の方法と同様の操作を行なうことにより、二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体(BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>・2×10<sup>-3</sup>GdF<sub>3</sub>:0.001Eu<sup>3+</sup>)を得た。

次に、実施例8、9で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した時の瞬時発光輝度を測定した。その結果を第3表に示す。また、第3表には実施例7および比較例1の結果も併記した。

特開昭60-221483(7)

さらに、弗化イットリウムの量をBaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>1モルに対して0~2.0モルの範囲で変化させることにより、弗化イットリウムの含有量の異なる各種の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体(BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>・dYF<sub>3</sub>:0.001Eu<sup>3+</sup>)を得た。

次に、実施例7で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した時の瞬時発光輝度を測定した。その結果を第3図に示す。

第3図は、BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>・dYF<sub>3</sub>:0.001Eu<sup>3+</sup>における弗化イットリウムの含有量(d値)と瞬時発光輝度との関係を示すグラフである。

第3図から明らかなように本発明のBaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>・dYF<sub>3</sub>:0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体は、d値が0≤d≤2.0の範囲にある場合に瞬時発光の輝度が向上する。特に、d値が4×10<sup>-3</sup>≤d≤0.2の範囲にある蛍光体は高輝度の瞬時発光を示す。

第3表

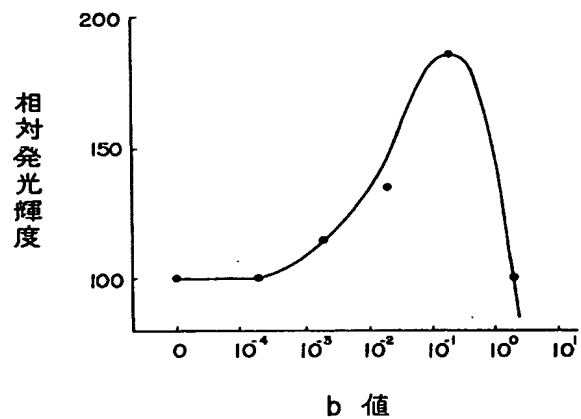
	添加成分	相対瞬時発光輝度
実施例7	YF <sub>3</sub>	127
実施例8	ScF <sub>3</sub>	115
実施例9	GdF <sub>3</sub>	108
比較例1	-	100

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>・bKBr:0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体におけるb値と瞬時発光輝度との関係を示すグラフである。

第2図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>・cMgF<sub>2</sub>:0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体におけるc値と瞬時発光輝度との関係(実線)、およ

第 1 図

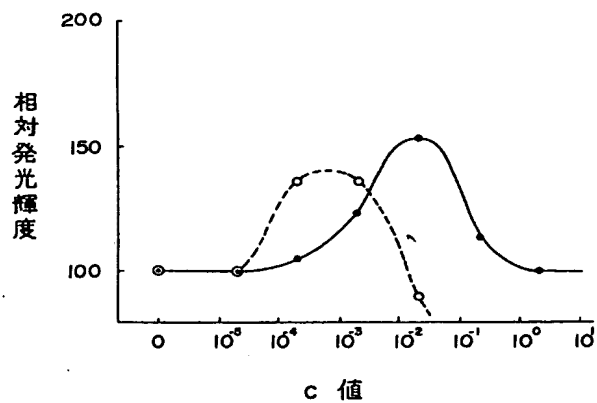


び c 値と輝度との関係 (点線) を示すグラフである。

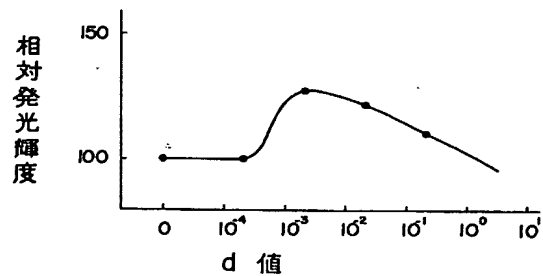
第 3 図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例である  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot d\text{YF}_3:0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体における d 値と瞬時発光輝度との関係を示すグラフである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社  
代理人 弁理士 柳川泰男

第 2 図



第 3 図



手続補正書

昭和59年 5月16日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第 77225号

2. 発明の名称

蛍光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

4. 代理人

住 所 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階

☎ (358)1788/8

氏 名 (7467) 弁理士 柳 川 泰 男

5. 補正命令の日付

(自 発)

6. 補正により増加する発明の数

な し

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

別紙の通り

特許庁  
59. 5. 17

特開昭60-221483(9)

1. 明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記の如く補正します。

記

補正前

補正後

(1) 21頁12行目 He-Neレーザ → 半導体レーザ-光  
から同頁13行目 -光(632.8 (780nm)  
nm)

(2) 22頁19行目 および管電圧～を → および管電圧80  
から23頁 1行目 測定した。 K V p のX線を照射し  
た後半導体レーザ-光  
(780nm) で励起  
した時の輝度発光輝度  
を測定した。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**